Photolumineszenzerscheinungen bei einfachen Körpern und festen Lösungen, sowie deren Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

MAX GEIGER

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1907.

Nürnberg 1908.

Druck von J. L. Stich.

100

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0045

Photolumineszenzerscheinungen bei einfachen Körpern und festen Lösungen, sowie deren Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

MAX GEIGER
aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1907.

Nürnberg 1908.
Druck von J. L. Stich.

Meiner lieben Mutter.

Einleitung.

Während für die Temperaturstrahlung sowohl durch experimentelle wie vor allem durch theoretische Untersuchungen die Gesetze in weiten Grenzen festgelegt sind, so sind unsere Kenntnisse über die Lumineszenzstrahlung trotz mannigfaltiger Arbeiten noch ziemlich lückenhaft. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Wiedemann habe ich es unternommen, einen kleinen experimentellen Beitrag zu liefern, und zwar habe ich die Erscheinungen der Photolumineszenz bei ungemischten Körpern und festen Lösungen, sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur und deren Abklingen mit der Zeit untersucht.

Die älteren Beobachtungen sind in dem bekannten Werke von E. Becquerel »La Lumière« sehr vollständig zusammengestellt; über die neueren Beobachtungen geben die verschiedenen Handbücher und Zeitschriften entsprechenden Aufschluß [1]).

[1]) Herrn Professor Dr. E. Wiedemann verdanke ich folgende aus dem Arabischen stammenden Stellen, wo bereits von Phosphoreszenzerscheinungen die Rede ist. Nach Jâqût (Bd. I, S. 529) heißt es von Badachschân, einem Ort in Persien, von dem die schönsten Rubine kommen: »Und dort findet sich ein Stein, der, wenn er in ein finsteres Zimmer gebracht wird, einen Gegenstand ein wenig erleuchtet.« Ähnlich sagt Muqaddasî: »und dort findet sich ein Stein, der, wenn er in ein finsteres Zimmer gebracht wird, einen Gegenstand in der Nähe erleuchtet«.

I. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung, die ich benutzte, ist in Figur 1 wiedergegeben. Die Ebene der Zeichnung ist die Horizontalebene.

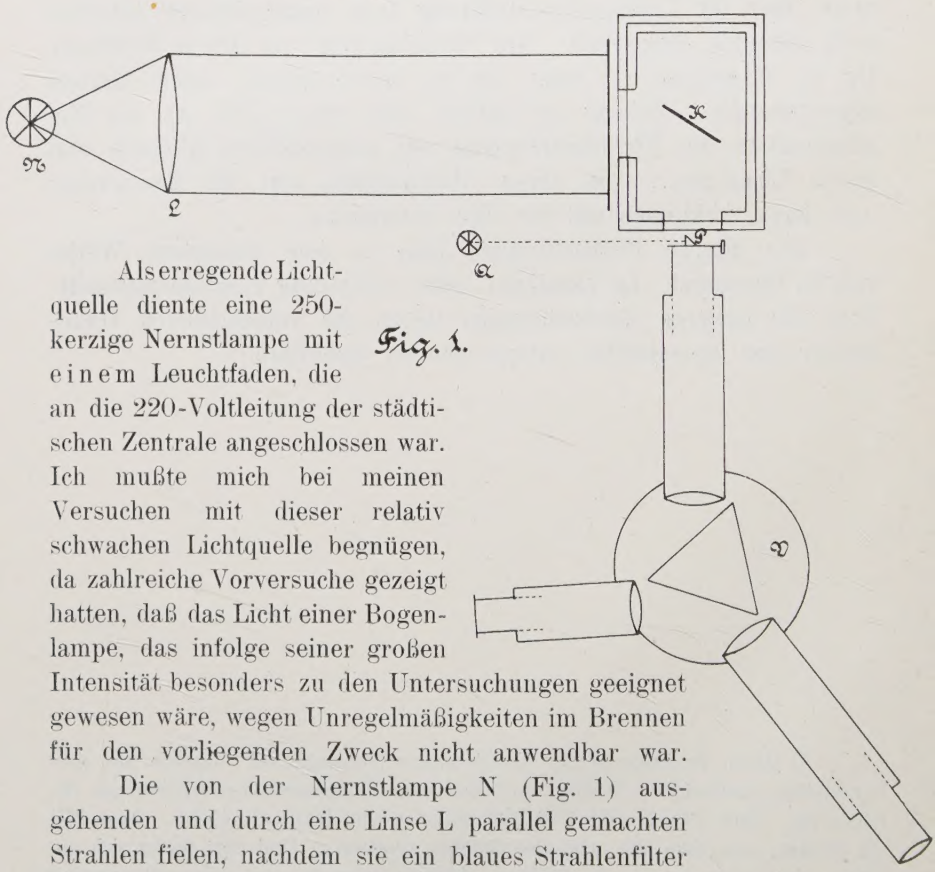


Fig. 1.

Als erregende Lichtquelle diente eine 250-kerzige Nernstlampe mit einem Leuchtfaden, die an die 220-Voltleitung der städtischen Zentrale angeschlossen war. Ich mußte mich bei meinen Versuchen mit dieser relativ schwachen Lichtquelle begnügen, da zahlreiche Vorversuche gezeigt hatten, daß das Licht einer Bogenlampe, das infolge seiner großen Intensität besonders zu den Untersuchungen geeignet gewesen wäre, wegen Unregelmäßigkeiten im Brennen für den vorliegenden Zweck nicht anwendbar war.

Die von der Nernstlampe N (Fig. 1) ausgehenden und durch eine Linse L parallel gemachten Strahlen fielen, nachdem sie ein blaues Strahlenfilter (Kupferammoniaksulfatlösung) durchsetzt hatten, durch ein Glasfenster auf den im Heizkasten (vergleiche weiter unten) befindlichen lumineszierenden Körper K, den sie zur Fluoreszenz erregten.

Das von der fluoreszierenden Substanz diffus ausgesandte Fluoreszenzlicht trat durch ein zweites Fenster im Heizkasten aus und fiel auf den unteren Teil des Doppelspaltes eines Vierordtschen Spektralphotometers V. Als Vergleichslicht diente eine Amylacetatlampe A. Deren Licht wurde durch ein total reflektierendes Prisma P, das sich an der oberen Spalthälfte des Doppelspaltes befand, in den Apparat geleitet. Durch Verwendung der Amylacetatlampe als Vergleichslicht ist es möglich, die Intensität des Fluoreszenzlichtes der Substanz in absolutem Maße auszudrücken. Besonders sorgfältig wurde beim Photometrieren das störende Licht sowohl vom Auge des Beobachters als von dem Photometer ferngehalten. Dazu wurde sowohl das erregende als auch das Vergleichslicht durch innen geschwärzte Röhren geleitet.

Bevor ich zu den eigentlichen Messungen der Intensität des Fluoreszenzlichtes überging, machte ich eine Reihe von Voruntersuchungen mit dem Vierordtschen Spektralphotometer und brachte es durch vielfache Übung zu sehr gut übereinstimmenden Resultaten der einzelnen Messungsreihen.

Zur Erwärmung diente ein Ostwaldscher Heizkasten, der aus ineinandergestellten Kästen bestand, die voneinander durch Luftschichten getrennt waren. Jeder der drei Kästen hatte seitlich zwei Öffnungen; durch die eine trat das erregende Licht der Nernstlampe ein, durch die andere wurde das erregte Fluoreszenzlicht beobachtet. Doppelte, an diesen Öffnungen angebrachte Glasfenster verhinderten das Beschlagen mit Wasserdampf und erleichterten die Konstanthaltung der Temperatur im Ofen. Die Böden der drei Kästen bestanden aus feinmaschigen Messingnetzen, um rascher zu höheren Temperaturen zu gelangen. Nach oben war jeder einzelne Kasten mit einem Deckel verschlossen. Jeder derselben hatte drei runde Löcher, zwei zur Einführung der Thermometer, das dritte zur Einführung der zu untersuchenden Substanz. Auf den Deckel des äußersten Kastens war noch ein 35 mm langes Messingrohr mit seitlicher Schraube über der dritten Öffnung angebracht. Durch diesen Messingzylinder wurde eine Messingstange, an deren Ende die zu untersuchende Substanz befestigt war, geschoben und durch Anziehen der Schraube festgehalten. An dem Ende der Messingstange war eine Messingfassung angebracht, die durch eine kleine Schraube zusammengezogen werden konnte, um die in die Fassung gebrachten Körper festzuhalten. Das Uranglas wurde direkt in die Fassung eingeklemmt, während die mit Fluoreszeïn

bezw. Eosin gefärbten Gelatineplatten erst wieder zwischen zwei Backen aus Messing, die durch Schrauben aneinandergehalten wurden, geklemmt und dann erst in die Fassung gebracht wurden. Die Erwärmung geschah durch untergestellte Bunsenbrenner. Die Bunsenflammen durften nicht direkt das Drahtnetz des Ofens treffen, da bei höheren Temperaturen dasselbe rotglühend wurde und dann etwas störendes Licht aussandte. Ferner ergaben Versuche, daß in diesem Falle und bei Anwendung von nur einem Bunsenbrenner die Temperatur in dem Ofen sehr ungleichmäßig und infolgedessen eine Konstanz derselben nicht erzielt werden konnte. Infolgedessen ließ ich die Flammen von drei Bunsenbrennern, deren Flammenhöhe je nach Bedarf durch Quetschhähne reguliert wurde, auf ein Kupferblech von der Größe des Ofenbodens treffen, das, um auch hier bei höheren Temperaturen auftretende Rotglut abzuhalten, noch mit einer dünnen Asbestpappe belegt war. Um den Wärmeverlust nach außen möglichst zu verhüten, war der äußerste der Heizkästen mit ziemlich dicker Asbestpappe umwickelt.

Das zur Untersuchung benutzte Uranglas habe ich von der Firma Steeg & Reuter in Homburg v. d. H. bezogen. Die festen Lösungen von Fluoreszeïn in Gelatine stellte ich mir selbst her. Letztere wurde in heißem Wasser gelöst und in diese Lösung eine wässerige Lösung von Fluoreszeïn gegossen. Die mit Fluoreszeïn gefärbte Gelatinelösung wurde heiß filtriert. Ein mit einem seitlichen Ansatze, an dem eine Wasserstrahlpumpe angesetzt wurde, versehener Erlenmeyer-Kolben stand in einem Heißwasserbad. Auf die Öffnung des Kolbens war ein Heißfilter aufgesetzt, in welchem das in der Doppelwandung befindliche Wasser, ebenso wie das Wasser des Bades, immer auf der Siede-Temperatur erhalten wurde. Die zu filtrierende Lösung im Erlenmeyer-Kolben blieb leichtflüssig. Als Filter wurde doppelter, vorher gut ausgekochter weißer Leinwandstoff benutzt. Die an den seitlichen Ansatz befestigte Wasserstrahlpumpe beschleunigte das Filtrieren. Die noch heiße, gefärbte Gelatinelösung wurde auf Quecksilber, das sich in starkwandigen Pappschachteln befand, aufgegossen. Die Pappschachteln wurden starkwandig gewählt, weil die Gelatine beim Trocknen sich stark zusammenzieht und dann, wenn die Wände der Schachteln nachgaben, die Gelatineplatten runzelig wurden. War die aufgegossene Gelatinelösung fest geworden, so wurde durch eine Öffnung im Boden der Pappschachteln das Quecksilber abgelassen und der Boden fortgenommen. Durch

langsames, mehrwöchentliches Trocknenlassen gelang es mir schlieren- und blasenfreie Gelatineplatten, die eine Dicke von etwa 0,1 mm hatten, herzustellen. Durch das sehr langsame Trocknenlassen erreicht man vor allem, daß sich die Gelatineplatten beim Erhitzen bis zu 150° nur ganz unmerklich deformieren, während rasch und ungenügend getrocknete Platten sich derart warfen und verzerrten, daß sie zu Untersuchungen vollständig unbrauchbar waren.

Photometrische Messungen. Die photometrischen Messungen wurden mit dem Vierordtschen Spektralphotometer ausgeführt. Um eine möglichst große Genauigkeit im Photometrieren zu erzielen, hielt ich mich vor Beginn der Messungen zehn bis zwanzig Minuten im dunklen Zimmer auf. Die Beleuchtung der Mikrometerschrauben zum Ablesen der Spaltbreiten geschah mit schwachkerzigen, viervoltigen elektrischen Glühlampen, wobei die Augen noch durch eine Brille mit Rauchgläsern geschützt waren.

Sind J_1 und J_2 die Intensitäten der auf die beiden Spalthälften auftreffenden Lichtstrahlen, b_1 und b_2 die entsprechenden Spalthälften, so ist bekanntlich:

$$J_1 : J_2 = b_2 : b_1,$$

d. h. die auffallenden Intensitäten verhalten sich umgekehrt porportional wie die Spaltbreiten.

Die Anordnung für die Beobachtung der Fluoreszenz von Lösungen ist weiter unten beschrieben.

Phosphoroskop. Da die von mir untersuchten Substanzen Phosphoreszenz von kurzer Dauer zeigten, benutzte ich das Phosphoroskop, wobei ich jedoch einige Änderungen anbringen mußte, um die Abhängigkeit der Phosphoreszenz von der Temperatur untersuchen zu können. Auf einer horizontalen Achse, die in einem auf einem Holzstativ montierten Lager läuft, sind zwei aus einem dünnen Eisenblech hergestellte, mattgeschwärzte Scheiben A und B von einem Gesamtdurchmesser von 225 mm aufgesetzt (Fig. 2). Auf dieser Achse ist zugleich ein kleiner Satz von Riemenscheiben aufgekeilt zur Erzielung verschiedener Geschwindigkeiten. Jede der zwei Scheiben A und B (Figur 2a) hatte vier Ausschnitte a_1, a_2, a_3, a_4 auf A und b_1, b_2, b_3, b_4 auf B von gleicher Größe und um 90° voneinander abstehend. Die zwei Scheiben sind so auf die Achse aufgesetzt, daß die vier Öffnungen der Scheibe A nicht mit den vier Öffnungen der Scheibe B korrespondieren, sondern daß jeder Öffnung der Scheibe A ein dunkler Sektor der Scheibe B gegenüberliegt und umgekehrt. Trifft

also ein Lichtstrahlenbündel auf eine Öffnung der vorderen Scheibe A, so wird es durch die hintere Scheibe B aufgehalten und verhindert in das Auge des hinter der Scheibe B stehenden Beobachters zu gelangen. Der Abstand der beiden Scheiben betrug bei dem von

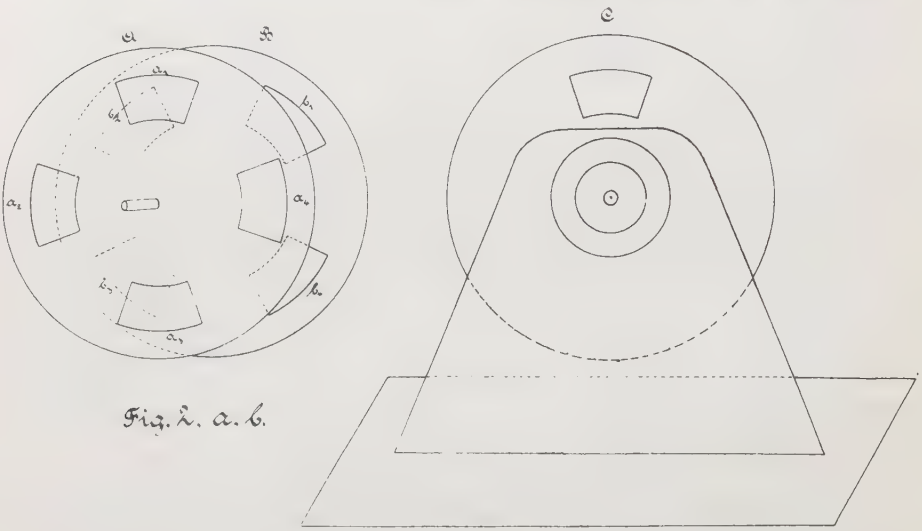


Fig. 2. a. b.

mir angewandten Phosphoroskop 40 mm [1]). Der Abstand der Scheiben mußte deshalb so groß genommen werden, weil zwischen den Scheiben ein elektrischer Ofen aufgestellt wurde, in dem die Substanzen erhitzt wurden. Um das Eindringen jedes fremden Lichtes in das Phosphoroskop zu verhindern, waren die beiden Scheiben eingeschlossen in eine ebenfalls geschwärzte, aber feststehende Büchse C vom Gesamtdurchmesser von 230 mm, deren einer Boden fest an dem Holzgestell angebracht, der andere aber abnehmbar war (Figur 2b). Der vordere und hintere Boden der Büchse hatten je eine Öffnung, die zueinander symmetrisch lagen und dieselbe Größe hatten wie die Öffnungen in den Scheiben A und B. Durch die Oeffnung des vorderen Bodens gelangte das erregende Licht beim Vorübergang einer Öffnung der Scheibe A vor der ersteren Öffnung zum phosphoreszierenden Körper. Das Phosphoreszenzlicht gelangt dann beim Vorübergang einer Öffnung der Scheibe B vor die Öffnung im hinteren Boden, durch letztere in das Photometer. Um den elek-

[1]) E. Becquerel und E. Wiedemann benutzten Phosphoroskope, bei denen der Gesamtdurchmesser und der Abstand der Scheiben bedeutend kleiner waren.

trischen Ofen zwischen die beiden Scheiben bringen zu können, war im Rand der Büchse eine Öffnung von 30 mm zu 80 mm angebracht.

Um den Verlauf des Abklingens mit der Zeit zu bestimmen, müssen wir gleichgültig, welches Gesetz für dasselbe gilt, die Zeit bestimmen, welche zwischen der Belichtung und der Beobachtung verstreicht. Wir wenden uns daher zur:

Bestimmung der Größe der Verdrehung der beiden Scheiben A und B gegeneinander. Um die Zeit zwischen dem Aufhören der Belichtung und dem Beginn der Beobachtung zu messen, muß man die Verdrehung der beiden Scheiben A und B d. h. den Winkel kennen, den das Ende einer Öffnung der Scheibe A mit dem Anfang der ihr folgenden Öffnung der Scheibe B bildet. Die Messung dieses Winkels geschah auf folgende Weise: Über

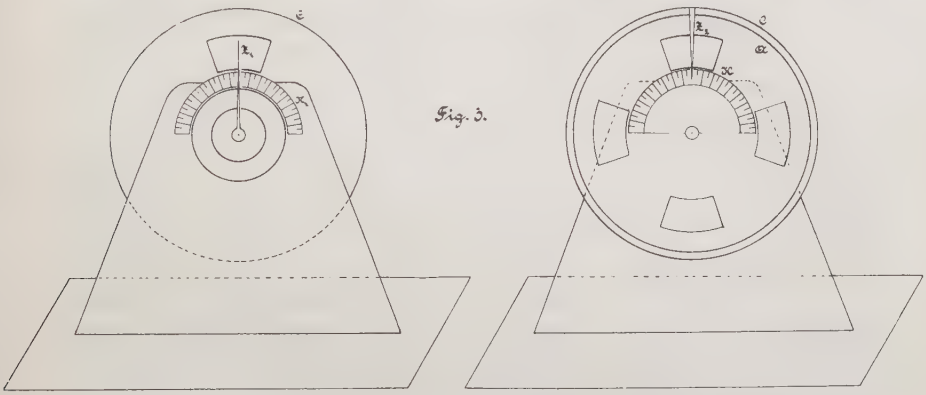


Fig. 3.

zwei zur Achse zentrische Kreisteilungen K_1 und K_2 (Fig. 3), von denen die eine K_1 fest auf dem Holzgestell, die andere K_2 drehbar auf der Scheibe A befestigt war, spielten zwei schmale Zeiger Z_1 und Z_2, von denen der zur festen Kreisteilung gehörige Z_1 beweglich, der zur rotierenden gehörige Z_2 aber fest war. Der feste Zeiger war an dem Rand des Bodens C des Phosphoroskopes angebracht und spielte also über der auf der Scheibe A angebrachten, rotierenden Kreisteilung K_1. Es wurde nun jedesmal die Stellung der beiden Zeiger auf den Kreisteilungen mittels Fernrohren abgelesen; dadurch war eine Kontrolle der Winkelmessungen gegeben. Über der am hintern Boden angebrachten symmetrischen Öffnung war ein dünnes Blech so angebracht, daß es die Hälfte der Öffnung verdeckte und außerdem in seiner Verlängerung nach unten die Mitte

der Achse traf. Nach oben reichte der Blechstreifen über den Boden hinaus. Auf die Kante des Bleches, die über die Mitte der symmetrischen Öffnung im Boden lief, wurden nun beide Fernrohre, von denen sich das eine vor, das andere hinter dem Boden der Büchse befand, eingestellt, und zwar so, daß der Mittelpunkt des Fadenkreuzes mit dem Mittelpunkt der Achse und der senkrechte Faden des Fadenkreuzes in einer Ebene lagen. Die Messung der Verdrehung der beiden Scheiben A und B des Phosphoroskopes geschah folgendermaßen: Der Rand einer Öffnung der Scheibe A wurde mittels Fernrohr zur genauen Deckung mit dem über der beweglichen Kreisteilung spielenden Zeiger gebracht und die Stellung des festen Zeigers auf der beweglichen, sowie die des beweglichen Zeigers auf der festen Kreisteilung abgelesen. Dann wurde die Achse gedreht, bis der Anfang der nächsten Öffnung der Scheibe B sich genau deckte mit dem Rand des am hintern Boden über der Mitte der Öffnung sich befindenden Blechstreifens. Die genaue Einstellung, sowie die Ablesung der Stellung beider Zeiger geschah ebenfalls wieder mit den Fernrohren. Die Differenz aus je zwei Stellungen eines Zeigers gibt dann die Größe der Verdrehung der beiden Scheiben A und B. Die Ablesungen wurden mehrmals durchgeführt; der größte Fehler, der sich bei diesen Messungen ergab, betrug 0,2 %.

In ähnlicher Weise wurden die Größen der hellen und dunklen Sektoren der Scheiben A und B gemessen. Es ergab sich aus einer ganzen Reihe von Messungen für die Größe des einen hellen Sektors der Scheiben A und B im Mittel der Wert: 22° 51′ 57″, für die Größe je eines dunkeln Sektors im Mittel der Wert: 67° 7′ 33″ und endlich für die Größe der Verdrehung der beiden Scheiben A und B der Wert: 22° 14′ 56″.

Antrieb des Phosphoroskopes. Zum Erzeugen der konstanten Geschwindigkeit der Scheiben des Phosphoroskopes, die bis über 4000 Touren in der Minute gesteigert wurde, diente ein an die 220-Voltleitung angeschlossener Elektromotor M (Fig. 4). In den Stromkreis war noch ein Lampenwiderstand LW, ein Schieberrheostat R und der Anlasser A eingeschaltet. Mittels des Anlassers, eines Lampenwiderstandes, der an der Achse des Motores und an der des Phosphoroskopes angebrachten Stufenriemenscheibe konnte die Tourenzahl des Phophoroskopes von 150 bis über 4000 Touren in der Minute verändert werden. Der Schieberwiderstand gestattete eine

genaue Einstellung der Tourenzahlen. Die Tourenzahlen in der Minute wurden an der Achse des Phosphoroskopes mittels eines von der Firma Dr. Th. Horn in Großzschocher bei Leipzig

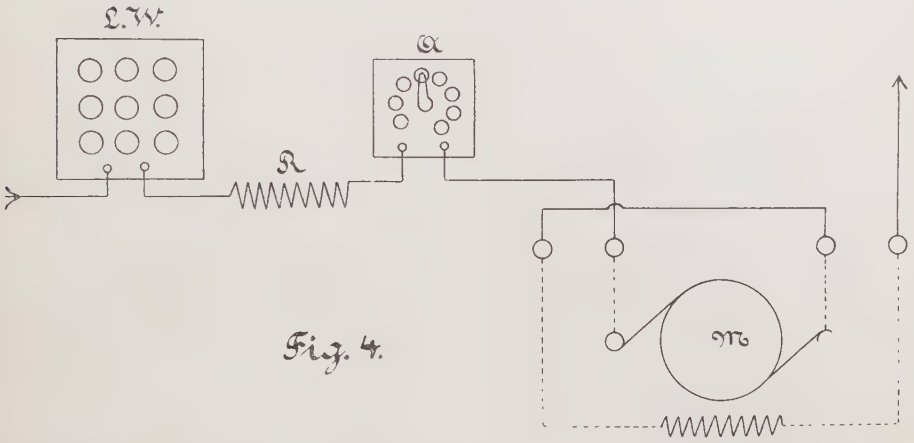


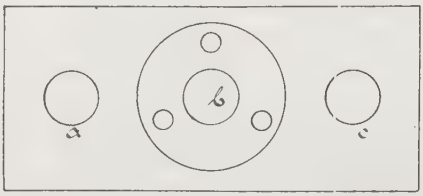
Fig. 4.

gelieferten Tachymeters (Nr. 9810), welches in drei Stufen ein Gebiet von 100 bis 4000 Umdrehungen in der Minute umfaßt, gemessen. Die Vergleichung des Tachymeters mit einem gewöhnlichen Tourenzähler ergab sehr gute Übereinstimmung.

Elektrischer Ofen. Zur Erwärmung der Substanzen wurde ein viereckiger elektrischer Ofen verwendet, der 130 mm hoch, 32 mm breit, 77 mm lang war. Um die Schamottemasse war nochmals ein geschwärzter Eisenblechmantel gelegt. Nach unten war der Ofen verschlossen, nach oben durch einen abnehmbaren, über den äußeren Mantel des Ofens ragenden Deckel D (Fig. 5) verschlossen, der drei Öffnungen a, b und c hatte. Durch die Öffnung a gingen die durch Schamotteröhrchen vor gegenseitiger Berührung geschützten Zuleitungsdrähte für die Heizspirale des Ofens, durch die Öffnung b führte die Vorrichtung zur Befestigung der zu untersuchenden Substanz, durch die Öffnung c das Thermoelement für die Temperaturmessung.

Die Befestigung des Uranglases geschah in derselben Weise wie bei der Untersuchung der Fluoreszenz desselben. Da die zur Untersuchung gelangenden Urannitratkristalle, Rubine etc. ziemlich klein waren, so wurden sie in eine Gipsfassung eingebettet, die dann in die oben erwähnte Fassung eingeklemmt wurde. Der Raum

zwischen Deckel und Ofen war mit Asbest ausgefüllt. In der Mitte der Breitseiten des Ofens waren zwei symmetrische kleine Öffnungen angebracht, die durch dünne Glasfenster geschlossen waren. Um bei den Beobachtungen nicht durch die über die Öffnungen laufenden



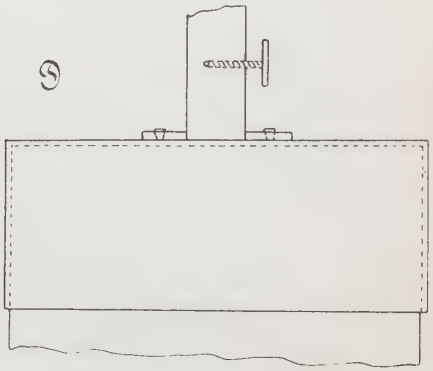


Fig. 5.

Heizdrähte gestört zu sein, war der Ofen so gewickelt, daß über die Öffnung kein Heizdraht ging. Um jedoch dadurch keinen unregelmäßigen Temperaturverlauf zu erhalten, war die Wicklung in der Nähe der Öffnung etwas enger gewählt. Der elektrische Ofen eignet sich sehr gut zu den Versuchen, weil die bei diesen Versuchen immer störende offene Flamme vermieden wurde und außerdem die Herstellung konstanter Temperaturen keine Schwierigkeiten bietet. Messungen über den Verlauf der Temperaturen im Ofen haben ergeben, daß die Temperatur im mittleren Drittel des Ofens überall die gleiche ist, während eine Abnahme der Temperatur gegen beide Enden hin stattfand [1]), was aber für meine Messungen nicht von Belang war. Der Ofen war so in das Phosphoroskop eingeführt, daß die Öffnungen im Ofen sich mit denen in der Büchse des Phosphoroskopes deckten. Der Ofen war so aufgestellt, daß er die Achse des Phosphoroskopes nicht berührte und jederzeit leicht herausgenommen werden konnte. Die Heizung des Ofens geschah mittels Akkumulatoren, deren Zahl sich nach der gebrauchten Stromstärke richtete. Bei der Höchstbelastung des Ofens mit 7 Ampère wurde eine Temperatur von über 300° erreicht. Die Heizung des Ofens geschah immer bei gleichzeitiger Inbetriebsetzung des Phosphoroskopes, da durch die Rotation der Scheiben zumal bei

[1]) Vergl. R. Schwarz, Physikalische Zeitschrift Bd. 7, 1906, S. 644.

höheren Temperaturen — eine ziemlich starke Abnahme der Temperatur eintrat.

Temperaturmessung: Die im Ofen erzeugte Temperatur wurde mittels eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes, dessen Drähte durch dünne Glasröhrchen voneinander isoliert waren, gemessen. Das Thermoelement war außerdem zum Schutze gegen mechanische Schädigung in eine Glasröhre eingeschmolzen. Da die Temperaturen längere Zeit konstant erhalten wurden, so änderte das Einschmelzen der Lötstelle in Glas nichts an der Empfindlichkeit des Thermoelementes. An den Enden beider Drähte des Thermoelementes waren Kupferdrähte angelötet. Diese Lötstellen befanden sich durch übergeschobene Glasröhrchen vor gegenseitiger Berührung geschützt — in einem Paraffinölbad, dessen jeweilige Temperatur durch ein in zehntel Grad geteiltes Thermometer gemessen wurde. Die Messung der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes geschah nach dem Kompensationsverfahren (Fig. 6).

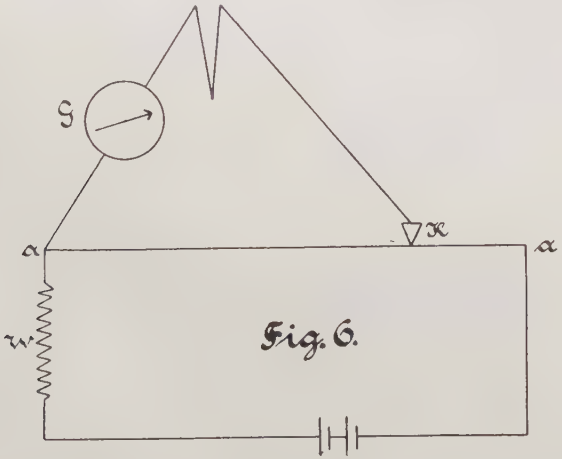


Fig. 6.

G ist ein empfindliches Deprez-d'Arsonval-Galvanometer, W ein konstanter Widerstand, aa der Draht der Meßbrücke und K der Gleitkontakt. Die Ablesung geschah mittels eines Lichtzeigers, dem durch eine Linse entworfenen Bilde des Fadens einer Glühlampe auf einer Skala. Das Bild wurde immer auf den Nullpunkt der Skala eingestellt. Die Eichung des Thermoelementes geschah mittels der Siedepunkte von Wasser, Naphthalin und Schwefel, unter Berücksichtigung des jeweiligen herrschenden Druckes. Der Gleitkontakt

wurde dabei immer so eingestellt, daß der Lichtzeiger auf Null stand. Blieb diese Stellung längere Zeit konstant und damit auch die Temperatur, so wurde die Stellung des Gleitkontaktes abgelesen. Trägt man diese als Abszissen, die entsprechenden Temperaturdifferenzen zwischen der Temperatur des Siedepunktes der betreffenden Flüssigkeit und der Temperatur der im Ölbade befindlichen Lötstellen des Thermoelementes als Ordinaten ab, so erhält man eine Gerade.

Photometer. Das Vierordtsche Spektralphotometer konnte ich zum Vergleichen der Helligkeit phosphoreszierender Substanzen mit einer anderen Lichtquelle nicht benutzen, da bei ersteren größere gleichmäßig erleuchtete Flächen nicht herstellbar sind. Ich benutzte ein von Professor Dr. E. Wiedemann[1]) angegebenes, dem Zöllnerschen Astrophotometer nachgebildetes Photometer. Das Phosphoreszenzlicht geht durch einen kleinen Spalt S (Fig. 7), wird durch die Linse F parallel gemacht, geht durch die drehbare planparallele Glasplatte G, wird durch das Prisma P gebrochen und mit dem auf unendlich eingestellten Beobachtungsfernrohr B beobachtet. Das konstante Vergleichs-

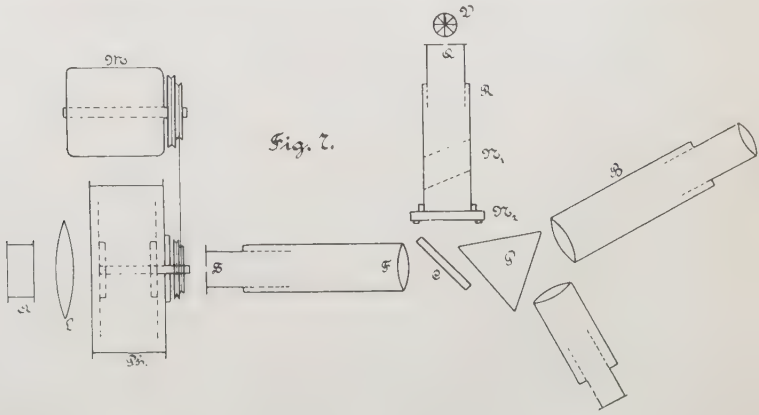


Fig. 7.

licht V (eine viervoltige, mit geradem Faden versehene Glühlampe, deren Helligkeit durch einen Widerstand immer konstant gehalten wurde) geht durch eine kleine, gleichgroße Blende Q in der am Apparat seitlich angebrachten Röhre R, wird durch eine Linse parallel gemacht, durchsetzt zwei Nikol N_1 und N_2, wird von der Glasplatte G reflektiert, durch das Prisma P zerlegt und ebenfalls mit dem Beobachtungs-

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. Bd. 34 S. 460, 1888.

fernrohr beobachtet. Die Glasplatte wird so gedreht, daß der Spalt, durch den das Vergleichslicht kommt, so eingestellt ist, daß Vergleichs- und Phosphoreszenzlicht sich übereinander befinden. Von den beiden Nikol ist das eine N_1 fest, das andere N_2 drehbar. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit geschieht durch Drehung des Nikol N_2, deren Größe an einem Teilkreis mit Nonius abgelesen werden kann. Das Skalenrohr C diente zur Eichung des Apparates auf Wellenlängen, die in der üblichen Weise erfolgte. Als Nullage der Teilung an dem drehbaren Nikol wurde die Lage benutzt, bei der das Vergleichslicht vollständig erlosch. Die beobachteten Intensitäten J sind proportional den Quadraten der Sinuse der Ablesungswinkel ω.

Es ist also: $J = C \sin^2 \omega$.

Da bei der Berechnung nur das Verhältnis zweier Intensitäten vorkommt, so konnte von einer Bestimmung der Konstanten C abgesehen werden.

Große Sorgfalt wurde besonders auch hier auf das Abhalten alles fremden Lichtes gelegt, das wegen der geringen Intensität des Phosphoreszenzlichtes sehr störend gewesen wäre.

Alle Messungen stellte ich erst an, nachdem ich 20 Minuten im vollständig dunklen Zimmer war.

Ein Bild von dem gesamten Aufbau gibt Figur 7.

II. Zusammenhang des Fluoreszenzlichtes und der Absorption.

Uranglas.

1. Absorption.

Neben der Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes beim Uranglas von der Temperatur wurde nach bekannter Methode auch die Absorption desselben bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Uranglas bei gewöhnlicher Temperatur absorbiert im Rot wenig, gegen das Gelb hin nimmt die Absorption zu, bei Wellenlänge $\lambda = 556\ \mu\mu$ tritt dann ein schwaches Band auf, das bis etwa $\lambda = 543\ \mu\mu$ reicht; am stärksten wird die Absorption im Indigo und Violett. Die Absorption wurde nur bei 20° und bei 300° gemessen. Messungen

bei zwischenliegenden Temperaturen habe ich unterlassen, da die Änderungen im allgemeinen sehr klein waren. Die Absorption ändert sich im Rot bis 300° fast gar nicht, im Violett dagegen ist sie sehr viel stärker als bei 20°. Bei etwa 100° fängt das bei gewöhnlicher Temperatur gelbgrün gefärbte Uranglas an, sich schwach braun zu färben, eine Farbe, die bei Steigerung der Temperatur immer intensiver wird. Diese braune Färbung hängt mit der stärkeren Steigerung der Absorption im brechbareren Teil des Spektrums zusammen. Bei der Abkühlung tritt die ursprüngliche Färbung wieder ein.

2. Fluoreszenz.

Das Fluoreszenzspektrum reicht etwa von $\lambda = 535\ \mu\mu$ bis $\lambda = 479\ \mu\mu$. Das Fluoreszenzlicht ist von schön grüner Farbe, beginnt mit schwacher Intensität, erreicht sein Maximum etwa bei $\lambda = 504\ \mu\mu$ und nimmt gegen das Violett hin wieder ab, aber bedeutend rascher als vom Maximum gegen das Rot hin. Mit Steigerung der Temperatur nimmt die Intensität des Fluoreszenzlichtes ab, das ganze Spektrum wird schmäler, und zwar rascher gegen das Violett zu als gegen das Rot. Beim Erhitzen über 125° wird die Intensität des Fluoreszenzlichtes so schwach, daß ein genaues Photometrieren nicht mehr möglich war; bei etwa 170° konnte ich überhaupt keine Fluoreszenz mehr beobachten. Die Messungen wurden nicht nur bei steigender, sondern auch bei fallender Temperatur ausgeführt. Die Abweichungen, die sich dabei ergaben, lagen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Die Intensität des Fluoreszenzlichtes nimmt aber ihre Größe beim Abkühlen wieder an, wie das wie erwähnt auch bei der Absorption der Fall ist. Das Uranglas erfährt daher durch Erhitzen und Wiederabkühlenlassen keine dauernden Veränderungen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen der Intensität des Fluoreszenzlichtes vom Uranglas bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Wellenlängen zusammengestellt. Die Messungen beziehen sich auf das Gebiet von $\lambda = 530\ \mu\mu$ bis $\lambda = 488\ \mu\mu$. In der folgenden Tabelle bedeutet K das Verhältnis der Intensität des Fluoreszenzlichtes zu der Intensität der Amylacetatlampe, λ die Wellenlänge und t die Temperaturen.

λ	$t = 20^0$ K	$t = 50^0$ K	$t = 75^0$ K	$t = 100^0$ K	$t = 125^0$ K	$t = 150^0$ K
530	0,0200	0,0192	0,0180	0,0168	0,0153	0,0137
528	0,0202	0,0195	0,0182	0,0170	0,0154	0,0139
521	0,0209	0,0200	0,0188	0,0175	0,0161	0,0146
519	0,0216	0,0205	0,0191	0,0179	0,0164	0,0149
516	0,0220	0,0210	0,0197	0,0184	0,0169	0,0153
512	0,0230	0,0219	0,0206	0,0193	0,0178	0,0162
508	0,0251	0,0243	0,0220	0,0209	0,0192	0,0176
504	0,0260	0,0253	0,0237	0,0223	0,0204	0,0186
500	0,0253	0,0243	0,0227	0,0208	0,0185	0,0160
498	0,0248	0,0234	0,0215	0,0195	0,0172	0,0145
494	0,0230	0,0213	0,0192	0,0170	0,0146	0,0124
492	0,0220	0,0203	0,0180	0,0158	0,0133	—
488	0,0180	0,0173	0,0145	0,0122	—	—

Graphisch sind die Werte in Figur 8, und zwar die Wellenlängen als Abszissen, die Verhältniszahlen K als Ordinaten aufgetragen.

Aus diesen Zahlen, welche die Abhängigkeit der Intensität des Fluoreszenzlichtes von Uranglas bei verschiedenen Temperaturen von der Wellenlänge darstellen, ergibt sich, daß, wenn man die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes mit derjenigen der Amylacetatlampe an derselben Stelle des Spektrums vergleicht, die Helligkeit von Rot bis zu einem Maximum langsam ansteigt und dann zum Violett hin etwas rascher abnimmt.

Der Gang der Kurve ist bei allen Temperaturen derselbe.

Die Abnahme von K ist nicht geradlinig; sie ist bei hohen Temperaturen größer als bei niederen, und sie ist bei den großen Wellenlängen kleiner als bei den kleinen. Die Lage des Maximums bleibt fast die gleiche, was um so überraschender ist, als die Absorption sich in so verschiedener Weise für die verschiedenen Wellenlängen mit der Temperatur ändert. Die Änderung mit der Temperatur ist am größten bei einem Temperaturintervall von 100^0 bis 125^0 und 125^0 bis 150^0. Die Abnahme der Intensität des Fluoreszenzlichtes mit der Temperatur läßt sich an der Verfärbung des Glases mit bloßem Auge wahrnehmen. Um nachzuprüfen, daß dieses Resultat nicht durch irgendwelche Fehlerquellen verursacht ist, habe ich diese Untersuchungen mehrfach angestellt. Es ergab sich dasselbe

Resultat, mochte ich Bogenlicht oder Nernstlampe als erregende Lichtquelle benutzen, und trat auch bei vollständiger Umänderung des Aufbaues auf.

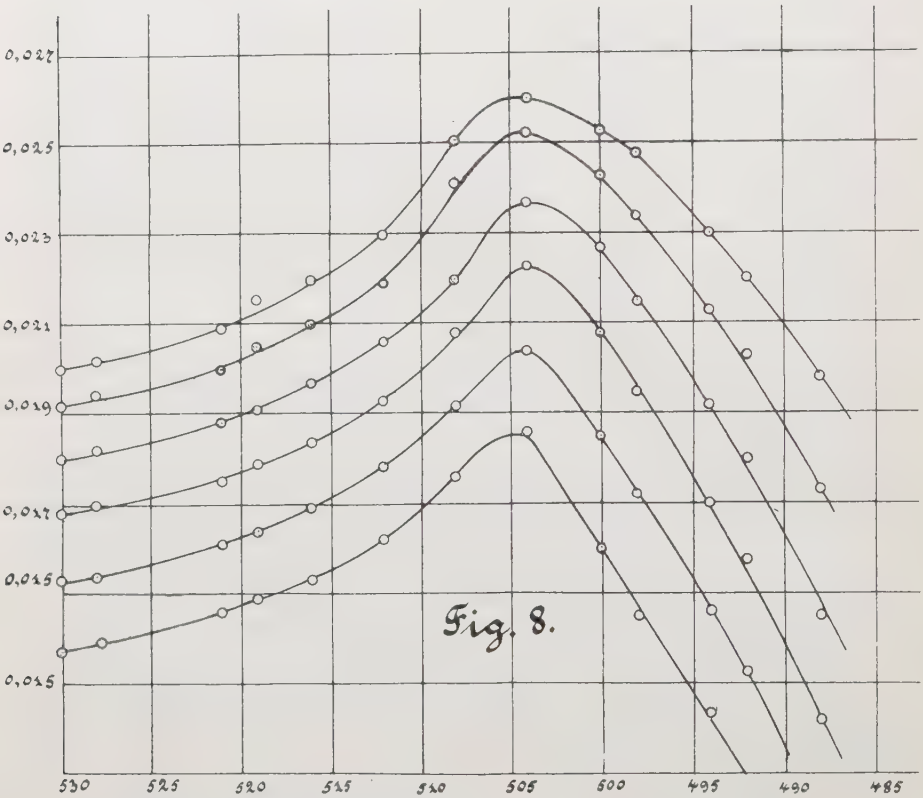


Fig. 8.

Bei Vorversuchen benutzte ich als Vergleichslicht das erregende Licht der Nernstlampe, das durch geeignet aufgestellte Spiegel durch das total reflektierende Prisma P im oberen Spalt des Vierordtschen Spektralphotometers in den Apparat geleitet wurde. Dieses beliebige Vergleichslicht wurde dann zuerst mit der Amylacetatlampe verglichen und damit dann die Intensität des Fluoreszenzlichtes bestimmt. Die bei dieser Umrechnung sich ergebenden Werte für K stimmen mit dem Seite 19 angegebenen gut überein.

Feste Lösung von Fluoresceïn in Gelatine.

Das Fluoreszenzspektrum der festen Lösung von Fluoresceïn in Gelatine reichte von $\lambda = 530\ \mu\mu$ bis $\lambda = 482\ \mu\mu$. Die Farbe

des Fluoreszenzlichtes ist weniger intensivgrün als die des Uranglases. Das Maximum der Helligkeit liegt näher gegen das Rot hin und fällt nach beiden Seiten hin fast gleichmäßig ab verglichen mit der Intensität der Amylacetatlampe. Gegen den schwächer brechbaren Teil des Spektrums hin schließt sich ein ganz schwacher roter Streifen an das grüne Fluoreszenzlicht an, dessen Intensität aber zum Photometrieren zu lichtschwach war. Mit Zunahme der Temperatur ändert sich auch hier die Intensität des Fluoreszenzlichtes: sie nimmt auch hier ab, nur ist die Abnahme der Helligkeit mit Zunahme der Temperatur eine viel langsamere als beim Uranglas. Das Spektrum wird auch hier schmäler, und zwar sowohl vom Rot als vom Violett her fast um gleichviel. Messungen wurden nur bei Temperaturen von 20°, 100° und 150° angestellt. Die Änderung der Intensität in dem Intervall von 20° und 100° ist kleiner als in dem von 100° und 150°, was auch mit bloßem Auge festgestellt werden konnte. Die mitgeteiltenMessungen sind Mittelwerte aus mehreren Messungen, die sowohl bei aufsteigender als bei fallender Temperatur angestellt wurden. Auch hier liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen, die ursprüngliche Intensität wurde beim Abkühlen wieder erreicht. Bei 150° war das Fluoreszenzlicht noch nicht verschwunden. Bei Versuchen über 150° hinaus zeigten sich schon solche Deformationen der Gelatineplatten, daß Messungen nicht angestellt werden konnten.

In der folgenden Tabelle bedeutet K wiederum das Verhältnis des Fluoreszenzlichtes zu der Amylacetatlampe, λ die Wellenlängen, t die Temperaturen. Die Messungen beziehen sich hier auf die Wellenlängen $\lambda = 521\ \mu\mu$ bis $\lambda = 490\ \mu\mu$.

λ	t = 20° K	t = 100° K	t = 150° K
521	0,0126	—	—
518	0,0154	0,0127	—
514	0,0194	0,0172	0,0135
510	0,0216	0,0202	0,0173
506	0,0221	0,0208	0,0187
504	0,0213	0,0196	0,0170
499	0,0183	0,0158	0,0131
494	0,0150	0,0128	—
490	0,0123	—	—

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß, wenn man das Fluoreszenzlicht vergleicht mit dem Lichte einer Amylacetatlampe, das Maximum der Helligkeit liegt bei $\lambda = 506\ \mu\mu$. Der Gang der Kurve ist auch hier bei allen drei Temperaturen fast derselbe. Graphisch sind die Werte in Figur 9 aufgetragen. Die Abnahme der Intensität mit Zunahme der Temperatur ist gegen das Rot wie gegen das Violett zu fast dasselbe.

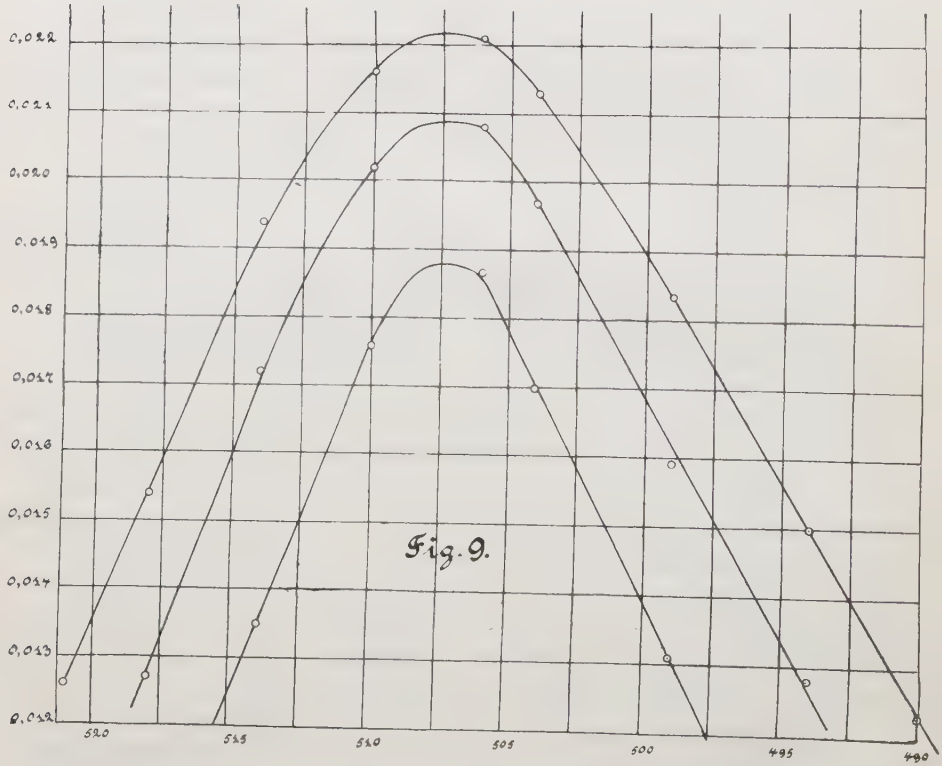


Fig. 9.

Qualitative Messungen über die Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes einer Lösung von Fluoresceïn in Glycerin, das wegen seines hohen Siedepunktes verwendet wurde und das durch vorhergehendes Kochen ziemlich wasserfrei erhalten wurde, von der Temperatur, ergaben ebenfalls eine Abnahme der Intensität des Fluoreszenzlichtes. Die Lösung war in einen aus planparallelen Platten zusammengekitteten parallelepipedischen Trog eingeschlossen, dessen Deckel ebenfalls fest aufgekittet war. In eine Bohrung desselben war ein Röhrchen eingeschliffen, das über den Ofen herausragte,

und in welches auch gleichzeitig ein Thermometer eingeführt werden konnte. Die Röhre mußte ziemlich lang gewählt werden, da die Ausdehnung der Flüssigkeit mit der Temperatur sehr groß war. Das Spektrum reichte im ganzen von $\lambda = 530\ \mu\mu$ bis $\lambda = 490\ \mu\mu$ und ist gegen das Violett hin sehr schwach. Beim Erhitzen nimmt die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes zuerst nur wenig, aber bei 100° ziemlich stark ab, hauptsächlich auch gegen das Violett hin. Bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen kehrte jedesmal die ursprüngliche Helligkeit des Fluoreszenzlichtes zurück, solange die Temperatur von 200° nicht überschritten wurde; bei dieser Temperatur erreichte das von mir benützte Glycerin infolge des Wassergehaltes den Siedepunkt. Eine Lösung von Fluoresceïn in Wasser ergab zwar eine größere Helligkeit des Fluoreszenzlichtes als eine solche in Glycerin, doch konnte hier eine meßbare Änderung der Intensität beim Erwärmen bis zu 70° nicht beobachtet werden.

III. Phosphoreszenz.

Da es sich bei den Phosphoreszenzerscheinungen um Lichterscheinungen handelt, deren Intensität oft nur bei relativ starkem erregenden Licht sich messen läßt, so diente in vielen Fällen neben der an die 220 Volt angeschlossenen 250kerzigen Nernstlampe als erregendes Licht Sonnenlicht. Die erregenden Strahlen wurden durch eine Sammellinse L (Fig. 7) im Brennpunkt vereinigt. Etwas vor dem Brennpunkt befand sich die phosphoreszierende Substanz im Phosphoroskop P. Bei Verwendung von Sonnenlicht wurde vor die Linse zur Absorption der Wärmestrahlen ein 5 cm dicker Trog T, mit Ammoniumalaunlösung[1]) gefüllt, geschaltet. Bei der Untersuchung von Urannitrat war schon bei der Nernstlampe das Vorschalten eines Wärmesabsorptionstroges nötig, da Urannitrat unter dem Einfluß von Wärmestrahlen Kristallwasser abgibt und sich an der Oberfläche mit einer weißen Schicht überzieht.

Für das Abklingen des Phosporeszenzlichtes kann man zunächst die einfachste Annahme machen, daß die Abnahme der Intensität i proportional mit i selbst ist, d. h.

$$di = -\alpha i \cdot dt,$$

[1]) W. Friedel, Wied. Ann. Bd. 55 S. 453, 1895.

eine Annahme, die E. Becquerel [1]) bei der Diskussion seiner Versuche gemacht hat. Es ergibt sich dann daraus die Helligkeit zur Zeit t:

$$i = I \cdot e^{-\alpha t}$$

α bedeutet dabei einen von Substanz zu Substanz sich ändernden Faktor, der eine Funktion von Wellenlänge und Temperatur ist, I die Helligkeit bei der Zeit Null.

Während aus den Versuchen von Werner [2]) folgt, daß bei den sogenannten langsam abklingenden Phosphoren dies Gesetz nur für einen Teil des Prozesses gilt, fehlen noch vielfach Messungen bei schnell abklingenden Körpern. Einige diesbezügliche Messungen, die aber nicht veröffentlicht wurden, hat Herr Messerschmidt im Erlanger Physikalischen Institut angestellt.

E. Becquerel [3]) hat nun die oben angegebene Formel an Messungen mit seinem Phosphoroskop geprüft, indem er die Helligkeiten bei verschiedenen Umdrehungszeiten maß und ohne weiteres für t die Zeit zwischen dem Vorübergang der Mitten der beiden Ausschnitte nahm, von denen durch den ersten das belichtende Licht eintrat, während durch den zweiten das erregte Licht zu dem Auge trat.

Führt man zwei oder mehrere Intensitätsmessungen i_1 und i_2 usf., entsprechend den Zeiten t_1, t_2 usf., aus, so bekommt man:

$$\alpha = \frac{\log i_2 - \log i_1}{t_1 - t_2}$$

usf., d. h. die Differenzen zwischen den Logarithmen der Lichtintensitäten sind proportional den Differenzen der Zeiten, und ihr Verhältnis ergibt den Koeffizienten α. Je zwei kombinierte Werte von i_1, i_2, i_3 .... entsprechend t_1, t_2, t_3 .... müssen denselben Wert von α liefern, falls die obige Annahme richtig ist.

Für Uranglas fand Becquerel die Werte 0,4924, 0,5409, 0,5878, woraus er den Mittelwert 0,5546 berechnet. Als Einheit für t ist die tausendstel Sekunde gewählt und anstatt der natürlichen Logarithmen die Brigg'schen Logarithmen genommen.

[1]) E. Becquerel, La Lumière Bd. 1 S. 275.

[2]) A. Werner, Ann. d. Phys. Bd. 24 S. 164, 1907. Vergl. zu dem Abklingen der Helligkeit von phosphoreszierenden Substanzen, auch F. Buchner, Inaug.-Diss., Erlangen 1902.

[3]) E. Becquerel, La Lumière T 1 S. 278.

E. Wiedemann[1]) hat gezeigt, daß die Becquerelsche Formel nicht streng richtig ist, und hat eine Verbesserung der Becquerelschen Formel gegeben, indem er nachweist, daß Becquerel in seiner Theorie nicht berücksichtigt hat, daß auch während der Belichtung eine Abgabe der Helligkeit stattfindet, daß die Maximalintensität nicht momentan erreicht wird, und daß, wenn auf der einen Seite bei einer größeren Umdrehungsgeschwindigkeit das Licht früher beobachtet wird, andererseits auch die Zeit der Belichtung herabgesetzt wird und ferner, daß Becquerel dem physiologischen Faktor, der sich aus dem Talbotschen Gesetze[2]) ergibt, nicht Rechnung getragen hat.

H. Becquerel[3]) gibt nun in einer Abhandlung «Sur les lois de l'intensité de la lumière émise par les corps phosphorescentes» eine nochmalige Verbesserung der letzteren Formel, und zwar findet er, daß die Intensität, die von einem in das Phosphoroskop gebrachten Körper ausgesendet wird, dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$i = \frac{A \cdot L \left(1 - e^{-\alpha t'}\right)\left(1 - e^{-\alpha t'}\right) e^{-\alpha \Theta}}{\alpha \left(t' + t_1'\right)\left(1 - e^{-\alpha \left(t + t'\right)}\right)}$$

In dieser Formel bedeutet:

L die Intensität des einfallenden oder erregenden Lichtes,

t die Zeit des Vorüberganges einer Öffnung einer der Scheiben A und B zwischen dem zu untersuchenden Körper und der Lichtquelle,

t_1 die Zeit des Vorüberganges eines dunklen Sektors,

t' und t_1' die Zeiten des Vorüberganges einer Öffnung und eines dunklen Sektors zwischen dem zu untersuchenden Körper und dem Auge des Beobachters,

Θ die Zeit, welche den Augenblick, wo die Belichtung aufhört, trennt von dem, wo die Beobachtung beginnt.

Beobachtet man für ein und denselben Körper, für den das einfache Abklingungsgesetz gilt, bei verschiedenen Geschwindigkeiten der Phosphoroskopscheiben die Werte von i — die Intensität des

[1]) E. Wiedemann, Wied. Annal. Bd. 34 S. 446, 1888.

[2]) Vergl. E. Wiedemann und J. R. Messerschmidt, Wied. Annal. Bd. 34 S. 463, 1888.

[3]) H. Becquerel, Compt. Rend. 113 S. 618 und 672, 1891; die an der ersten Stelle gegebene Formel ist durch Druckfehler entstellt.

ausgesandten Phosphoreszenzlichtes — so müssen diese zu einem konstanten Wert für den Koeffizienten α führen.

Die Größen A und L kann man eliminieren, indem man die Intensitäten i_1 und i_2 bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten der Phosphoroskopscheiben mißt und dann beide Gleichungen durch einander dividiert, d. h. das Verhältnis der beiden Intensitäten bestimmt.

Für eine gewisse Anzahl von Umdrehungen sei:

$$i_1 = \frac{AL\,(1 - e^{-\alpha t})\left(1 - e^{-\alpha t'}\right) \cdot e^{-\alpha \Theta}}{\alpha\,(t' + t_1')\left(1 - e^{-\alpha\,(t + t_1)}\right)}$$

Für eine zweite Geschwindigkeit entspreche:

$$t = \tau;\ t_1 = \tau_1 \quad \text{und} \quad \Theta = \Theta_1$$
$$t' = \tau';\ t_1' = \tau_1'$$

dann ist:

$$i_2 = \frac{A \cdot L\,(1 - e^{-\alpha \tau})\left(1 - e^{-\alpha \tau'}\right) e^{-\alpha \Theta_1}}{\alpha\,(\tau' + \tau_1)\left(1 - e^{-\alpha\,(\tau_1)}\right)} \qquad \tau_1$$

Bei dem von mir angewandten Phosphoroskop haben nun die beiden Scheiben A und B gleichgroße Öffnungen und infolgedessen auch gleichgroße dunkle Sektoren. Es ist also t die Zeit des Vorüberganges einer Öffnung zwischen dem zu untersuchenden Körper und der erregenden Lichtquelle gleich t' der Zeit des Vorüberganges einer Öffnung zwischen dem zu untersuchenden Körper und dem Auge des Beobachters. Ganz analog ist dann:

$$t_1 = t_1';\ \tau = \tau' \text{ und } \tau_1 = \tau_1',$$

sodaß also die oben gegebene Gleichung übergeht in:

$$i_1 = \frac{AL\,(1 - e^{-\alpha t})\left(1 - e^{-\alpha t}\right) e^{-\alpha \Theta}}{\alpha\,(t + t_1)\left(1 - e^{-\alpha\,(\tau + \tau_1)}\right)}$$

und die zweite in:

$$i_2 = \frac{AL\,(1 - e^{-\alpha \tau})\left(1 - e^{-\alpha \tau}\right) e^{-\alpha \Theta_1}}{\alpha\,(\tau + \tau_1)\left(1 - e^{-\alpha\,(\tau + \tau_1)}\right)}$$

Bildet man nun das Verhältnis i_2/i_1, so erhält man:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{(t + t_1)\left(1 - e^{-\alpha\tau}\right)^2\left(1 - e^{-\alpha(t + t_1)}\right) e^{-\alpha(\Theta_1 - \Theta)}}{(\tau + \tau_1)\left(1 - e^{-\alpha t}\right)^2\left(1 - e^{-\alpha(\tau + \tau_1)}\right)}$$

Die durch photometrische Messungen erhaltenen Größen i_1 und i_2 sind aber nach Seite 17

$$i_1 = C \sin^2 \omega_1$$
$$i_2 = C \sin^2 \omega_2$$

Setzt man diese Werte für i_1 und i_2 ein, so erhält man:

$$\frac{\sin^2 \omega_2 \cdot (\tau + \tau_1)}{\sin^2 \omega_1 \cdot (t + t_1)} = \frac{\left(1 - e^{-\alpha\tau}\right)^2\left(1 - e^{-\alpha(t + t_1)}\right) e^{-\alpha(\Theta_1 - \Theta)}}{\left(1 - e^{-\alpha t}\right)^2\left(1 - e^{-\alpha(\tau + \tau_1)}\right)}$$

Aus diesem Ausdruck muß nun α ausgerechnet werden, wenn ω_1, ω_2, t, t_1, τ, τ_1 und Θ, Θ_1 gegeben sind. Die Auswertung von α kann auch hier nur durch sukzessive Annäherungen geschehen, da andere Lösungen, wie z. B. die Entwicklung in Reihen und Vernachlässigung der höheren Glieder, sich als nicht durchführbar erwiesen. Die sukzessive Auswertung von α geschah nun auf folgende Weise.

Der Ausdruck auf der linken Seite der oben angegebenen Gleichung

$$\frac{\sin^2 \omega_2 \cdot (\tau + \tau_1)}{\sin^2 \omega_1 \cdot (t + t_1)}$$

stellt einen konstanten Wert, den ich mit C_0 bezeichnen will, dar. Der Wert von α, der die Gleichung befriedigt, d. h. der in die rechte Seite der Gleichung eingesetzt genau denselben Wert C_0 liefert, sei mit α_0 bezeichnet. Ich setze nun ein beliebiges α_1 ein, das mir einen Wert C_1 liefert, der angenommenerweise größer sein soll als C_0. Ich nehme dann einen anderen Wert α_2 an, der mir einen Wert C_2 liefert so, daß C_2 kleiner ist als C_0. Dadurch habe ich α_0 zwischen zwei Grenzen, α_1 und α_2, eingeschlossen. Dieses Verfahren setze ich nun so lange fort, bis die Differenz Δ von C_0 und einem C_x in so vielen Stellen Null wird, als der Beobachtung zugänglich waren. Der dem C_x entsprechende Wert α_x ist dann der gesuchte. Im folgenden will ich nun ein Beispiel für die Ausrechnung geben: Uranglas $\lambda = 570\,\mu\mu$ und bei 25° Tourenzahlen in der Minute: 2500 und 3000. t die Zeit des

Vorüberganges einer Öffnung einer der Scheiben zwischen dem zu untersuchenden Körper und der Lichtquelle bei 2500 Touren berechnet sich aus:

$$360 : \frac{60}{2500} = 22{,}866 : t^{1}) \qquad t = 1{,}5244 \cdot 10^{-3}$$

τ die Zeit des Vorüberganges einer Öffnung der Scheiben zwischen dem zu untersuchenden Körper und der Lichtquelle bei 3000 Touren in der Minute:

$$360 : \frac{60}{3000} = 22{,}860 : \tau \qquad \tau = 1{,}2703 \cdot 10^{-3}$$

t_1 und τ_1 die Zeiten des Vorüberganges eines dunklen Sektors zwischen dem zu untersuchenden Körper und der Lichtquelle bei 2500 bezw. 3000 Touren in der Minute:

$$360 : \frac{60}{2500} = 67{,}126 : t_1 \qquad t_1 = 4{,}4750 \cdot 10^{-3}$$

$$360 : \frac{60}{3000} = 67{,}126 : \tau_1 \qquad \tau_1 = 3{,}729 \cdot 10^{-3}$$

Θ und Θ_1 die Zeiten, welche den Augenblick, wo die Belichtung aufhört, trennt von dem, wo die Beobachtung beginnt bei 2500 bezw. 3000 Touren in der Minute:

$$360 : \frac{60}{2500} = 22{,}249 : \Theta \qquad \Theta = 1{,}4833 \cdot 10^{-3}$$

$$360 : \frac{60}{3000} = 22{,}249 : \Theta \qquad \Theta = 1{,}236 \cdot 10^{-3}$$

Die photometrische Messung hat ergeben für:

2500 Touren: $\omega_1 = 3^0\ 37'\ 48''$

3000 Touren: $\omega_2 = 5^0\ 25'\ 43''$.

Setzt man diese Werte in die auf Seite 27 gegebenen Formeln ein, so erhält man:

$$\sin^2 5^0\ 25'\ 43'' \quad 4{,}9993$$

$$\sin^2 3^0\ 37'\ 48'' \quad 5{,}9994$$

$$\frac{\left(1 - e^{-\alpha \cdot 1{,}2703}\right)^2 \left(1 - e^{-\alpha\ 5{,}9994}\right) + e^{\alpha \cdot 0{,}2472}}{\left(1 - e^{-\alpha \cdot 1{,}5244}\right)^2 \left(1 - e^{-\alpha\ 4{,}9993}\right)}$$

[1]) Soll in $^1/_{1000}$ Sekunden gemessen werden.

Die linke Seite dieser Gleichung gibt ausgerechnet den Wert: $C_0 = 1{,}8563$. Auf der rechten Seite muß ich nun einen Wert α_0 so wählen, daß die rechte Seite ausgerechnet denselben Wert $C_0 = 1{,}8563$ gibt.

Für $\alpha_1 = 2{,}5$ gibt die rechte Seite $C_1 = 1{,}7916$, sodaß also $C_1 < C_0$ ist. Für $\alpha_2 = 2{,}79$ gibt die rechte Seite $C_2 = 1{,}9385$, sodaß also $C_2 > C_0$ ist. α_0 liegt also zwischen Θ_1 und α_2, da auch C_0 zwischen C_1 und C_2 liegt.

Um annähernd nun den rechten Wert α_0 zu finden, trage ich in einem Koordinatensysteme die Werte von α als Abszissen, die von C als Ordinaten auf und verbinde diese beiden Punkte durch eine Gerade. Ganz genau gibt mir dann der zu dem Werte $C_0 = 1{,}8563$ gehörige Wert α_0 diesen nicht, denn die Abhängigkeit ist durchaus nicht geradlinig. Ich schließe nun α_0 in so enge Grenzen ein, daß ich α_0 hinreichend genau erhalte. Für den Wert $C_0 = 1{,}8563$ bekomme ich hier $\alpha_3 = 2{,}624$. Setze ich aber $\alpha_3 = 2{,}624$ ein, so bekomme ich eine $C_3 < C_0$. Ich nehme nun noch einen Wert α_4 an, sodaß $C_4 > C_0$. Damit habe ich aber C_0 wieder in engere Grenze eingeschlossen. Verbinde ich diese beiden neuen Punkte durch eine Gerade und suche auf dieser den zu C_0 gehörigen Wert α_0, so bekomme ich $\alpha_5 = 2{,}6443$. Diesem α_5 entspricht ein $C_5 = 1{,}8566$ und die Differenz: $\Delta = C_5 - C_0 = 0{,}0003$. Ich kann also innerhalb der Fehlergrenze α_5 gleich α_0 setzen und habe damit den gesuchten Wert $\alpha_0 = 2{,}6443$.

Wir wenden uns zu den Messungen selbst. Untersucht wurden Urannitrat, Uranglas und Rubin.

Urannitrat.

Das zur Untersuchung gelangende Urannitrat bezog ich in sehr schönen Kristallen von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Schon bei einer Tourenzahl von 600 Touren pro Minute wurde eine wenn auch sehr schwache Phosphoreszenz beobachtet. Bei Steigerung der Tourenzahl wurde die Intensität des Phosphoreszenzlichtes merklich größer, und zwar brauchte dazu die Tourenzahl nicht sehr stark zunehmen. Bei 800 Touren war z. B. das Phosphoreszenzlicht schon sehr gut sichtbar, und zwar als ein einziges kontinuierliches

Band von intensiv grüner Farbe; bei 1000 Touren konnte ich die Intensität des ausgesandten Lichtes photometrisch messen, was von der Wellenlänge $\lambda = 575\ \mu\mu$ bis zu $\lambda = 509\ \mu\mu$ geschah. Das Phosphoreszenzspektrum bei 1000 Touren pro Minute erreichte zwar von $\lambda = 580\ \mu\mu$ bis $\lambda = 460\ \mu\mu$, doch konnte ganz am Ende des Spektrums wegen der zu kleinen Intensitäten nicht photometrisch gemessen werden. Die Intensität des Phosphoreszenzlichtes fällt bei allen Tourenzahlen rascher nach dem brechbaren Teil des Spektrums ab, und auch das Maximum der Helligkeit liegt mehr gegen das Violett hin. Steigert man die Tourenzahl über 1000 Touren pro Minute, so wächst die Intensität des Phosphoreszenzlichtes immer mehr, wobei dann das Spektrum immer mehr gegen das Rot hin beobachtet werden kann. Dabei sieht man auch eine schwach rote Färbung auftreten, deren Intensität aber zu photometrischen Zwecken zu gering war. Gegen das Violett hin tritt ein starker dunkler Streifen auf, hinter welchem noch ein zweiter zu liegen scheint.

Eine Steigerung der Tourenzahl über 3500 Touren hatte, wie nach der Formel zu erwarten, auf das Maximum der Gesamthelligkeit kaum mehr einen Einfluß; die Intensität des Phosphoreszenzlichtes kann durch größere Tourenzahlen kaum mehr gesteigert werden. Versuche über die Abhängigkeit der Intensität des Phosphoreszenzlichtes von der Temperatur konnten bei Urannitrat nicht angestellt werden, da Versuche zeigten, daß Urannitrat schon bei etwa 50° sein Kristallwasser abgibt und die Oberfläche des Kristalls mit weißem, wasserarmen Urannitrat sich überzieht, wodurch das Phosphoreszenzlicht zwar nicht vollständig erlischt, aber doch sehr viel schwächer wird und beim Abkühlen auf die ursprüngliche Intensität nicht wieder zurückkehrt. Daß schon die durch eine Sammellinse konzentrierten Sonnenstrahlen die gleiche Wirkung auf das Urannitrat übten, habe ich schon Seite 23 erwähnt.

Die aus den Intensitäten des Phosphoreszenzlichtes und Belichtungszeiten berechneten Werte von α sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar für die Tourenzahlen 1000 und 1200, 1200 und 1400, 1400 und 1600 Touren pro Minute und bei einer Temperatur von $t = 25°$ C.

λ	α für 1000 und 1200 T.	α für 1200 und 1400 T.	α für 1400 und 1600 T.
575	1,4261	1,4247	1,4212
566	1,4276	1,4250	1,4220
555	1,4260	1,4245	1,4219
550	1,4253	1,4229	1,4240
543	1,4249	1,4210	1,4199
532	1,4260	1,4227	1,4201
525	1,4256	1,4205	1,4197
518	1,4247	1,4211	1,4212
509	1,4253	1,4226	1,4250
Mittelwert	1,4257	1,4227	1,4216

Aus diesen Werten von α sehen wir, daß α bei Urannitrat konstant ist, und der Mittelwert von α berechnet sich zu 1,4233.

Für Urannitrat gilt also das einfache Abklingungsgesetz, und die Abklingungskonstante ist unabhängig von der Wellenlänge.

Uranglas.

Beim Uranglas tritt bei etwa einer Tourenzahl von 1000 Touren in der Minute ganz schwaches Phosphoreszenzlicht auf, doch ist hier die Helligkeit der Intensität so gering, daß ein genaues Photometrieren nicht möglich ist. Mit der Steigerung der Tourenzahl wächst die Helligkeit des ausgesandten Lichtes. Bei 2500 Touren pro Minute zeigte sich ein schönes grünes Band, das von $\lambda = 575\ \mu\mu$ bis $\lambda = 469\ \mu\mu$ reichte. Messungen wurden aber nur zwischen $\lambda = 570\ \mu\mu$ bis $\lambda = 474\ \mu\mu$ ausgeführt, da der darüber hinausliegende Teil des Spektrums für ein genaues Photometrieren noch zu schwach war. Die Maximalhelligkeit liegt etwa bei $\lambda = 0{,}538\ \mu\mu$. Bei weiterer Steigerung der Tourenzahl nahm die Intensität des Phosphoreszenzlichtes noch mehr zu, und das Spektrum konnte weiter ins Rot und Violett hinein beobachtet werden. Bei einer Tourenzahl über 4000 Touren wuchs die Intensität noch mehr, sodaß ein Maximum der Gesamthelligkeit des Spektrums nicht erreicht wurde.

Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Intensität des Phosphoreszenzlichtes ab, und zwar viel rascher als das Fluoreszenzlicht.

Es konnten Messungen bis zu 75° gemacht werden, denn darüber hinaus war die Helligkeit des ausgesandten Lichtes zu klein. Bei 2500 Touren pro Minute und einer Temperatur von $t = 100°$ wurde noch Phosphoreszenzlicht beobachtet, bei 4000 Touren pro Minute und $t = 125°$ war das ausgesandte Licht aber schon sehr schwach, und über diese Temperatur hinaus konnte eine Phosphoreszenz auch bei der größten verfügbaren Tourenzahl nicht mehr beobachtet werden.

Das Phosphoreszenzlicht teilt mit dem Fluoreszenzlicht die Eigenschaft, daß bei Abnahme der Temperatur das Phosphoreszenzlicht wieder auftritt, und zwar ebenfalls in seiner ursprünglichen Intensität; deshalb wurden auch hier alle Messungen bei aufsteigender und fallender Temperatur angestellt, und die Differenzen zwischen den beiden Messungen lagen noch im Bereiche der Beobachtungsfehler.

Alle Messungen sind Mittelwerte aus je sechs bis acht Ablesungen bei steigender und fallender Temperatur.

Die nach der auf Seite 27 angegebenen Formel berechneten Werte von α sind einmal abhängig von der Wellenlänge, dann von der Temperatur und folgen nicht der einfachen e-Funktion, d. h. α ist keineswegs konstant. In der folgenden Tabelle 5 sind die von mir aus den beobachteten Intensitäten des Phosphoreszenzlichtes, aus den Belichtungszeiten nach der Formel

$$\frac{\sin^2 \omega_2 \cdot (\tau + \tau_1)}{\sin^2 \omega_1 \cdot (t + t_1)} = \frac{\left(1 - e^{-\alpha\tau}\right)^2 \left(1 - e^{-\alpha (t + t_1)}\right) e^{-\alpha (\Theta_1 - \Theta)}}{\left(1 - e^{-\alpha t}\right)^2 \left(1 - e^{-\alpha (\tau + \tau_1)}\right)}$$

berechneten Werte von α für 2500 und 3000, 3000 und 3500, 3500 und 4000 Touren pro Minute, bei den Temperaturen 25°, 50° und 75° und für die Wellenlängen $\lambda = 570\ \mu\mu$ bis $\lambda = 474\ \mu\mu$ zusammengestellt.

Das mit steigender Temperatur — ebenso wie die Intensität des Phosphoreszenzlichtes — abnehmende α erreicht bei $\lambda = 548\ \mu\mu$ seinen Maximalwert. Nimmt die Intensität des ausgesandten Phosphoreszenzlichtes ab, so nimmt auch α ab, und zwar ebenfalls langsamer gegen das Violett als gegen das Rot hin.

Bei $\lambda = 474\ \mu\mu$ für 50° und bei $\lambda = 490\ \mu\mu$, 482 $\mu\mu$ und 474 $\mu\mu$ bei 75° war bereits die Intensität des Phosphoreszenzlichtes so schwach, daß eine photometrische Messung nicht mehr mit Sicherheit angestellt werden konnte.

Tabelle 5.

λ	α $t = 25°$			α $t = 50°$			α $t = 75°$		
	2500 3000	3000 3500	3500 4000	2500 3000	3000 3500	3500 4000	2500 3000	3000 3500	3500 4000
570	2,6443	2,8102	2,9451	2,4499	2,5999	2,7206	2,2682	2,4102	2,5623
559	2,8752	3,0195	3,1357	2,6899	2,8151	2,9495	2,4692	2,6499	2,7661
548	3,0830	3,1951	3,2802	2,9153	3,0302	3,1352	2,7321	2,8653	2,9850
537	3,1544	3,2385	3,3147	3,0745	3,1398	3,2015	2,9399	3,0201	3,1102
527	3,0748	3,1922	3,2851	2,9879	3,0655	3,1503	2,8009	2,9257	3,0557
518	2,9830	3,1207	3,2199	2,8251	2,9498	3,0599	2,6352	2,7549	2,8901
509	2,8149	2,9851	3,1209	2,6392	2,7701	2,9101	2,4281	2,5101	2,7003
500	2,5947	2,8403	2,9901	2,4359	2,5612	2,7320	2,2109	2,3611	2,5156
490	2,3475	2,6499	2,8153	2,1205	2,3093	2,4923	—	—	—
482	2,0952	2,4012	2,6398	1,8839	2,0556	2,2957	—	—	—
474	1,8008	2,2103	2,4691	—	—	—	—	—	—

Graphisch sind die Zahlen in den Figuren 10, 11 und 12 dargestellt, wobei die Wellenlängen λ als Abszissen, die Werte von α als Ordinaten aufgetragen sind. Fig. 10 gilt für $t = 25°$, Fig. 11 für $t = 50°$, Fig. 12 für $t = 75°$.

Die charakteristische Form der Kurven bleibt fast durchweg erhalten und die Änderung von α mit der Temperatur dieser nahezu proportional.

Ein Vergleich mit dem von E. Becquerel[1]) für Uranglas angegebenen Werte von α konnte nicht angestellt werden, da ich zur Berechnung von α eine ganz andere Formel benutzte. Rechnete ich α nach der Formel

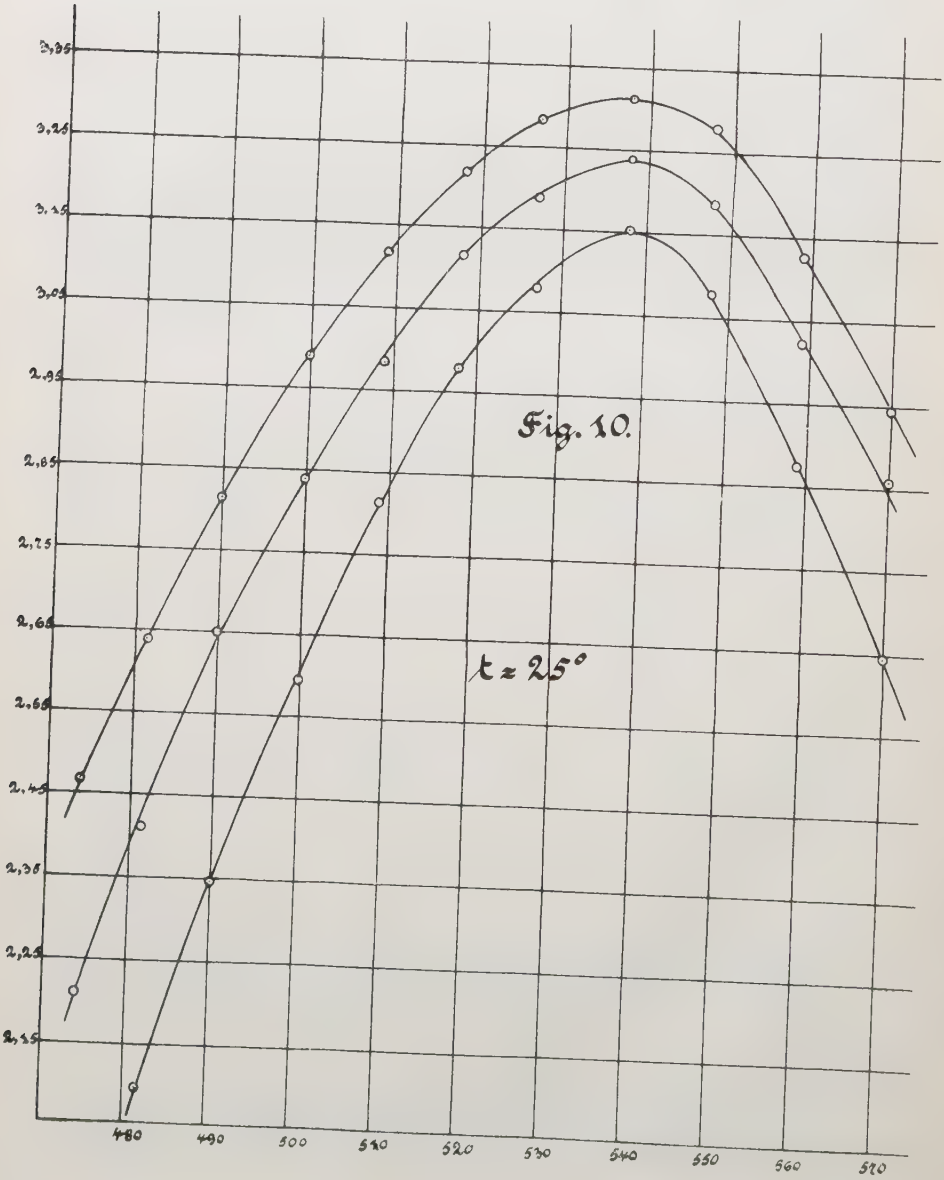
$$\alpha = \frac{\log i_2 - \log i_1}{t_1 - t_2}$$

so bekam ich Werte, die mit denen von E. Becquerel[2]) genau in der Größenordnung übereinstimmten und unter sich nicht so verschieden waren, wie es bei denen in der Seite 33 gegebenen Tabelle der Fall ist.

[1]) E. Bequerel, La Lumière T. I. S. 978.

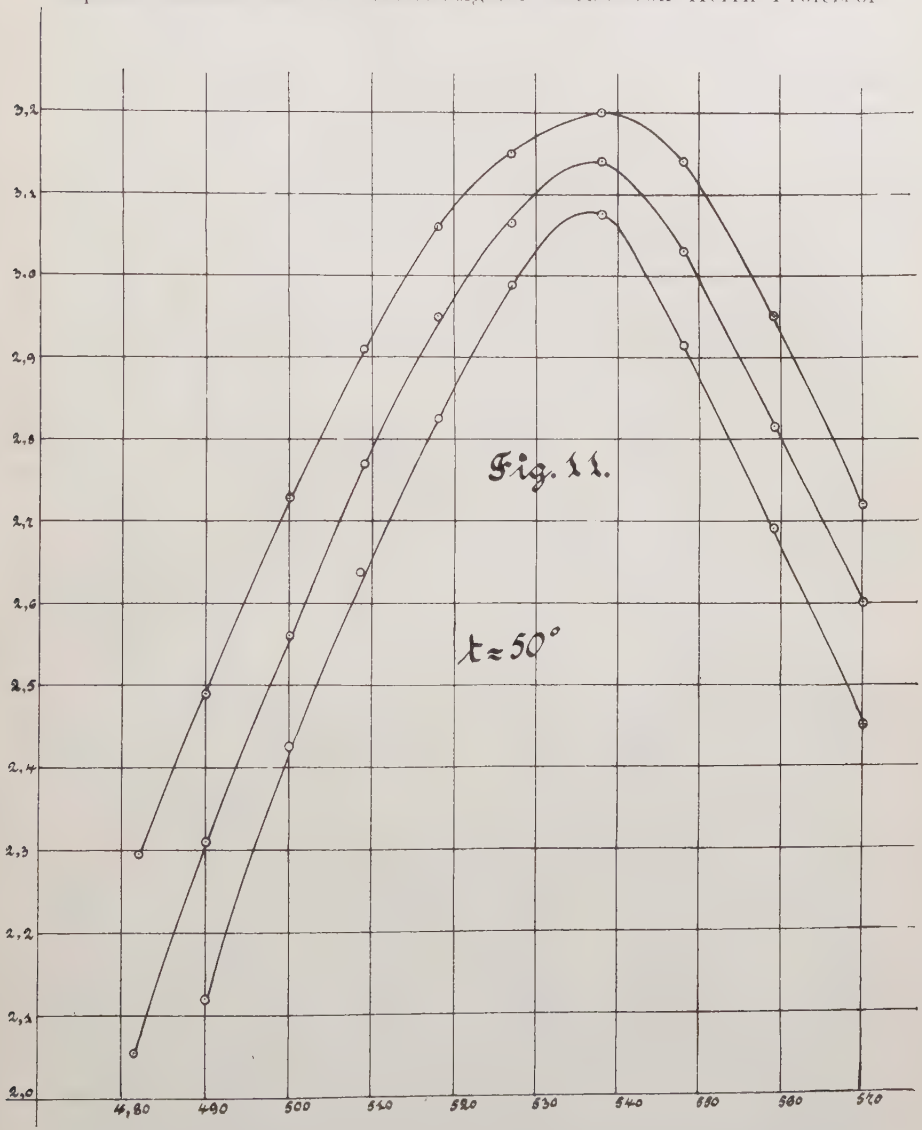
[2]) Die von E. Bequerel angegebenen Werte von α für Uranglas liegen zwischen 0,5409 und 0,5878, je nach der Intensität des erregenden Lichtes.

Eine Berechnung der von E. Becquerel angegebenen Werte nach der Seite 27 angegebenen Formel konnte ich nicht anstellen, da mir die dazu nötigen Angaben der Konstanten fehlten.



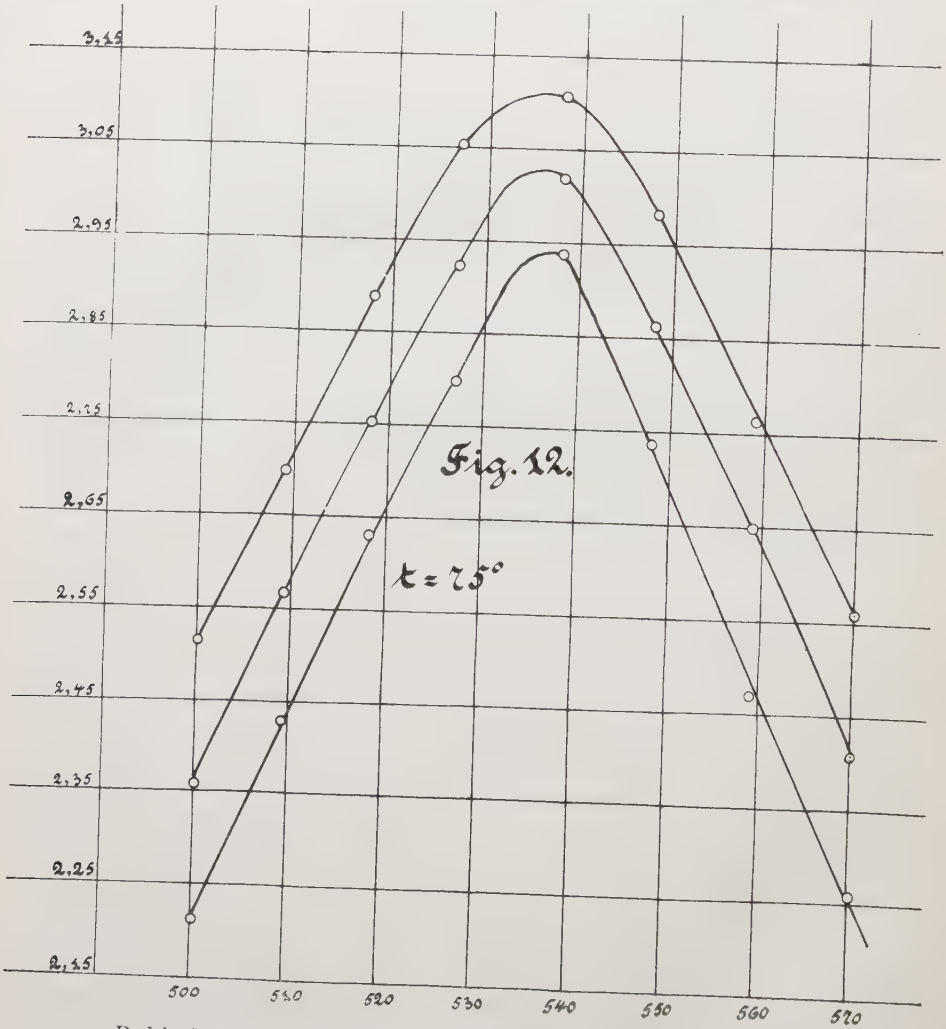
Rubin.

Die zur Untersuchung gelangenden natürlichen Rubine und Saphire wurden mir in bereitwilligster Weise von Herrn Professor



Dr. Lenk zur Verfügung gestellt. Die Präparate, hauptsächlich Rubin und Saphir, waren sehr reine und schön gefärbte Exemplare. Quantative Messungen wurden nur am Rubin ausgeführt.

Zu Messungen an Saphir, Spinell und Korund erwies sich die Nernstlampe als erregende Lichtquelle zu schwach, und Sonnenlicht konnte ich bis zum Abschluß dieser Versuche nicht benutzen.



Rubin fängt bereits bei sehr niederer Tourenzahl, etwa 300 Touren in der Minute, an zu phosphoreszieren, und zwar ist das Phosphoreszenzlicht von schön rotintensiver Farbe. Die Intensität wächst hier sehr rasch mit Zunahme der Tourenzahl. Bei 800 Touren in der Minute konnte bereits eine Messung der Intensität des Phosphoreszenzlichtes vorgenommen werden, und zwar reichte das gemessene

Spektrum von $\lambda = 555\ \mu\mu$ bis $\lambda = 485\ \mu\mu$, während das Spektrum noch über die beiden angegebenen Wellenlängen zwar beobachtet, ihrer geringen Intensität wegen aber nicht mehr gemessen werden konnte. Das Spektrum fällt fast gleichmäßig gegen das Rot und gegen das Violett hin ab, und die Maximalintensität des Phophoreszenzspektrums liegt etwa bei $\lambda = 524\ \mu\mu$. Bei etwa 2000 Touren bemerkt man einen dünnen, etwas verwaschenen dunklen Streifen gegen das Violett hin, hinter dem sich eine ganz schwache blaugrüne Färbung zeigt; steigert man die Tourenzahl über 2000 Touren in der Minute, so ist die Zunahme der Intensität nicht mehr groß[1]).

Erhitzt man Rubin, so ändert sich die Intensität des Phosphoreszenzlichtes fast garnicht, bis gegen 140°, wo die rote Farbe des Phosphoreszenzlichtes allmählich schwächer wird und schließlich zu schwinden beginnt, zunächst von Rot gegen Violett hin. Dagegen schien die blaugrüne Färbung stärker zu werden, doch waren wegen der zu schwachen Intensität quantitative photometrische Messungen unmöglich. Bei 170° konnte ich keine rote Farbe mehr beobachten, das Blaugrün ließ ebenfalls an Intensität nach, und bei 190° war kein Phosphoreszenzlicht mehr zu bemerken. Beim Erhitzen des Rubins in einem Heißluftbad bis über 200° konnte an der Farbe des Rubins gar keine Veränderung bemerkt werden; er behielt ungeschwächt seine schöne rote Färbung. Beim Fallen der Temperatur kehrte die Phosphoreszenzfarbe wieder zur ursprünglichen Intensität zurück.

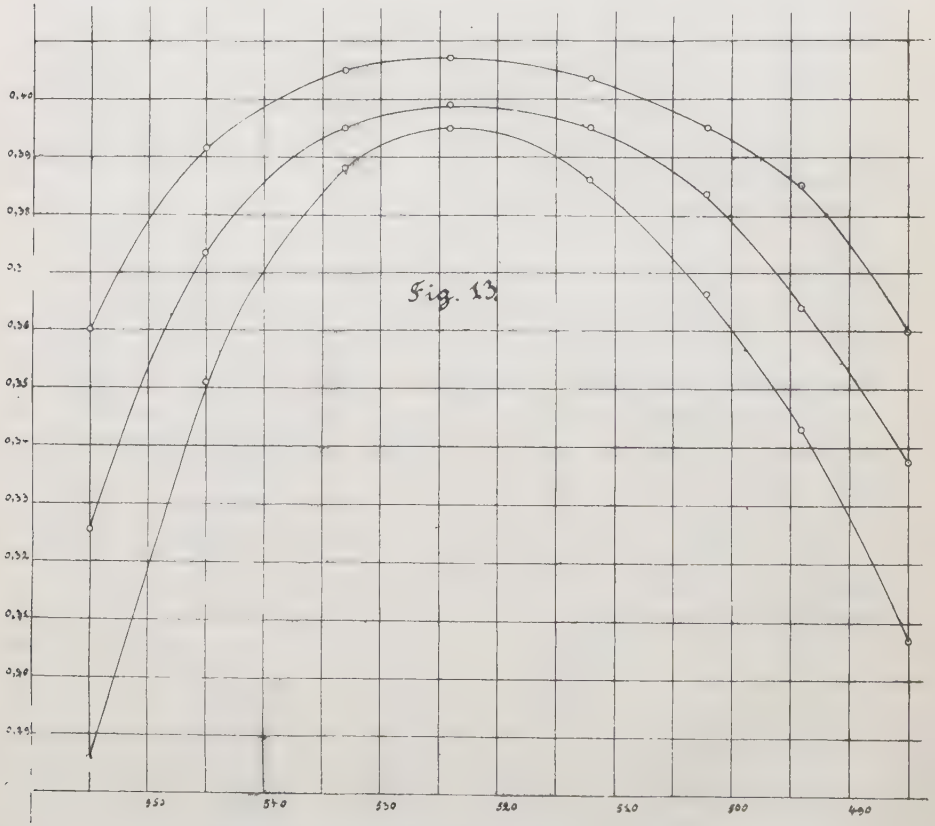
Die Werte für a berechnet aus den Intensitäten des Phosphoreszenzlichtes und den Belichtungszeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

λ	a 400 und 1000 T.	a 1000 und 1500 T.	a 1500 und 2000 T.
555	0,2859	0,3256	0,3601
545	0,3509	0,3735	0,3915
533	0,3879	0,3951	0,4052
524	0,3951	0,3991	0,4069
512	0,3860	0,3949	0,4035
502	0,3665	0,3838	0,3951
498	0,3431	0,3640	0,3849
485	0,3119	0,3375	0,3601

[1]) Eine Zerteilung des Spektrums in Banden, wie es E. Becquerel in seinem Buche La Lumière T. I. Fig. 39 und Seite 337 angibt, konnte ich nicht finden und führe das auf die von mir angewandte schwache Lichtquelle zurück.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß hier wie beim Uranglas die Werte von α nicht konstant sind, d. h. es folgten die Werte nicht der einfachen e-Funktion, ferner ist α abhängig von der Wellenlänge.

Graphisch sind diese Werte in Fig. 13 dargestellt, wobei die Wellenlänge λ als Abszissen, die Werte von α als Ordinaten aufgetragen sind.



Der charakteristische Verlauf der Kurven ist bei allen derselbe, die Änderung von α ist aber nicht so groß wie bei dem Uranglas.

H. Becquerel hat ebenfalls nach der auf Seite 27 angegebenen Formel Werte von α für verschiedene Tourenzahlen berechnet und hat ebenfalls gefunden, daß α bei Aluminium (Rubin) nicht konstant ist. Der Größenordnung nach stimmen die von mir gefundenen Werte mit denen von H. Becquerel überein.

Die Abweichungen rühren von der Anwendung der verschiedenen Tourenzahlen, sowie Verschiedenheit der untersuchten Präparate her Qualitative Untersuchungen mit Saphir, Korund und Spinell ergaben ebenfalls rote Spektren, doch reichte die Lichtquelle zu weiteren Untersuchungen nicht aus.

Bei festen Lösungen von Fluorescein und Eosin in Gelatine konnte ebenfalls wegen der geringen Intensität keine Phosphoreszenz gemessen werden, man müßte dazu nach E. Wiedemann ein Phosphoroskop mit seitlicher Beobachtung benützen.

Nach der von E. Becquerel aufgestellten Formel

$$i = i_o e^{-\alpha t}$$

klingt, je größer α wird, die Intensität um so rascher ab und erreicht bei großem α den Wert Null schon nach kurzer Zeit.

Das allgemeine Verhalten der phosphoreszierenden Körper läßt schließen, daß, je höher die Temperatur, der der Körper ausgesetzt wird, um so rascher die Abklingung des Phosphoreszenzlichtes erfolgt. Die in Tabelle 5 angegebenen Werte für α zeigen nun aber das Gegenteil. Die Untersuchungen bei verschiedenen, aber konstanten Temperaturen zeigen zunächst, daß α keine konstante Größe ist, daß wir also die einfache Formel

$$i = i_o e^{-\alpha t}$$

nicht anwenden dürfen.

Stellen wir i dar durch die Summe

$$i = \sum i_n e^{-\alpha_n t}$$

d. h. nehmen wir an, daß eine ganze Reihe von solchen Prozessen mit verschiedenen Konstanten i_n und α_n sich übereinanderlagern, so läßt sich dieser scheinbare Widerspruch erklären. Nehmen wir den einfachen Fall, daß sich nur zwei Prozesse — ein langsam und ein rasch verlaufender Prozeß — übereinanderlagern. Der langsam verlaufende Prozeß werde wenig von der Temperatur beeinflußt, während der rasch verlaufende eine sehr starke Abhängigkeit von α von der Temperatur hat. Nehmen wir z. B. an, daß im ersten Fall α den Wert $\alpha_1 = 0{,}01$ hat, und daß dieser Wert bei zwei Temperaturen T und T_1 sich nicht wesentlich ändert. Der rasch verlaufende Prozeß habe bei einer Temperatur T den Wert $\alpha_2 = 0{,}1$, bei einer Temperatur T_1 den Wert $\alpha_3 = 1$. Ist die Anfangs-

intensität i_0 dieselbe, so ergibt sich für den Wert α_2, der zwischen den Zeiten 20 und 30 liegt und nach der Formel

$$i = i_0 e^{-\alpha t}$$

berechnet ist, bei der niedrigeren Temperatur T $\alpha_2 = 0{,}003$, bei der höheren Temperatur der Wert 0,01, da für diesen Fall der rasch ablaufende Prozeß fast vollständig abgelaufen ist. Wir hätten also in diesem gewählten Beispiel den Fall, daß die Intensität des Phosphoreszenzlichtes abnimmt und α ebenfalls mit der Temperatur abnimmt, während aus dem oben angeführten Grunde eine Zunahme erfolgen sollte. Wir haben also damit einen Fall, wie er bei den Berechnungen in Tabelle 5 vorliegt.

Allerdings werden wir es wohl nicht mit einer so einfachen Superposition zu tun haben, sondern es wird sich eine ganze Reihe von solchen Prozessen superponieren, für die die Werte i und α in verschiedener Weise von der Temperatur abhängen. Für solche Fälle ist also die einfache Formel

$$i = i_0 e^{-\alpha t}$$

nicht anwendbar.

Den Versuch einer Theorie der Lumineszenz hauptsächlich auch für feste Lösungen haben E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) gegeben. Zu einer Prüfung auf Grund von quantitativen Messungen müssen die letzteren noch vermehrt werden.

In folgendem sei eine kurze Zusammenfassung der im zweiten Teil der Arbeit gefundenen Resultate gegeben.

Beobachtet und gemessen wurde die Intensität des Phosphoreszenzlichtes bei verschiedenen Tourenzahlen und verschiedenen Temperaturen bei Uranglas, Rubin und Urannitrat.

Die Farbe des Phosphoreszenzlichtes war bei Uranglas und Urannitrat intensivgrün, bei Rubin schön rot. Das Spektrum bestand der Hauptsache nach aus einem Band und die Helligkeitsverteilung war so, daß die Intensität vom weniger brechbaren Teil des Spektrums bis zu einer Maximalhelligkeit zunahm und dann wieder gegen den brechbaren Teil schwächer wurde.

[1]) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. Bd. 54 S. 604 und Wied. Ann. Bd. 5, S. 201, 1895.

Mit Zunahme der Tourenzahl wächst die Intensität des Phosphoreszenzlichtes.

Nach dem Abkühlen nimmt bei dem Uranglas und dem Rubin das durch Erhitzen zum Verschwinden gebrachte Phosphoreszenzlicht wieder seine ursprüngliche Farbe an. Die rote Farbe des Rubins bleibt bei hoher Temperatur dieselbe, während das Uranglas dunkelbraune Farbe annimmt, die aber beim Abkühlen wieder die ursprüngliche wird. Beim Rubin ändert beim Erhitzen sich die Farbe des ausgesandten Phosphoreszenzlichtes; es deutet dies auf tiefgehende Umlagerungen hin.

Die Werte von α, berechnet nach der auf Seite 27 angegebenen Formel, sind für Uranglas und Rubin von der Umdrehungszahl abhängig, dagegen für Urannitrat konstant. α ist bei Uranglas und Rubin abhängig von der Wellenlänge und von der Temperatur.

Betrachtet man Uranglas als eine feste Lösung von Uranoxyd in Glas, Rubin als eine solche von Chromoxyd in Aluminiumoxyd, Urannitrat aber als eine einfache chemische Verbindung, so kann man folgenden Satz nach obigen Beobachtungen aussprechen:

Für feste Lösungen ist der nach der Formel

$$\frac{\sin^2 \omega_2 \cdot (\tau + \tau_1)}{\sin^2 \omega_1 \cdot (t + t_1)} = \frac{\left(1 - e^{-\alpha\tau}\right)^2 \left(1 - e^{-\alpha (t + t_1)}\right) e^{-\alpha (\Theta_1 - \Theta)}}{\left(1 - e^{-\alpha t}\right)^2 \left(1 - e^{-\alpha (\tau + \tau_1)}\right)}$$

berechnete Wert von α nicht konstant, konstant aber für einfache chemische Verbindungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann spreche ich an dieser Stelle für die Anregung und gütige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit meinen ergebensten Dank aus, sowie desgleichen Herrn Professor Dr. A. Wehnelt (Berlin) und Herrn Professor Dr. R. Reiger.

Lebenslauf.

Geboren am 23. September 1881 zu Nürnberg, besuchte ich in Nürnberg die Volksschule, Realschule und das Realgymnasium. Nach Ablegung des Absolutoriums im Jahre 1902 widmete ich mich dem Studium der Mathematik und Physik und zwar bis Wintersemester 1905 an der Kgl. Technischen Hochschule in München und bis Wintersemester 1907/08 an der Kgl. Universität Erlangen. 1906 bestand ich den ersten Abschnitt, 1907 den zweiten Abschnitt der Prüfung der Lehramtskandidaten für Mathematik und Physik.